

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-237712

(43)Date of publication of application : 30.08.1994

(51)Int.Cl.

A23L 1/056

(21)Application number : 05-046127 (71)Applicant : ARON WORLD:KK

(22)Date of filing : 12.02.1993 (72)Inventor : DEGUCHI KATSUHIKO

## (54) PRODUCTION OF CHITOSAN GEL HAVING DECREASED VISCOSITY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject product having excellent workability in film-forming, etc., in a short time by passing AC current through a chitosan gel, thereby lowering exclusively its viscosity without decreasing the molecular weight of chitosan.

CONSTITUTION: The objective product is produced by passing an AC current of usually 5-20A through a chitosan gel for 50-300hr. The chitosan gel is produced usually by adding chitosan powder, an aqueous solution of an organic acid and optionally a calcium salt to water, mixing the product and leaving standing the chitosan solution at room temperature to 70°C for 1-30hr to effect the swelling of the gel. The quantity of the AC current can be decreased by using a chitosan gel containing calcium ion or using chitosan powder treated with a non-equilibrium low-temperature plasma.

特開平6-237712

(43)公開日 平成6年(1994)8月30日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

A 2 3 L 1/056

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 2 3 L 1/ 04

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平5-46127

(22)出願日

平成5年(1993)2月12日

(71)出願人 591087703

株式会社アロンワールド

東京都千代田区岩本町2丁目7番6号

(72)発明者

出口 勝彦

大阪府大阪市阿倍野区三明町1-14-20

グリーンハイッツ天王寺302号

(74)代理人

弁理士 武田 賢市

(54)【発明の名称】 低枯化キトサングルの製造法

(57)【要約】

【構成】 キトサングルに交流を通電するか、あるいは交流を通電した水にキトサン粉末、有機酸および所望によりカルシウム塩を加えて混合し、膨潤化することにより、低枯化キトサングルを製造する。

【効果】 キトサンの分子量を減少させることなく、粘度のみが低減化したキトサングルを短時間で製造することができる。この低減化したキトサングルを使用すると、フィルムに成型したり、紙や布に塗布または含浸させて包装材料等を製造する際の作業が容易である。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 キトサンゲルに交流を通电することを特徴とする低粘化キトサングルの製造法。

【請求項2】 カルシウムイオンの存在下で、キトサンゲルに交流を通电することを特徴とする請求項1に記載の低粘化キトサングルの製造法。

【請求項3】 キトサンゲルが非平衡低温プラズマに接触させたキトサン粉末を用いて調製されたものであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の低粘化キトサングルの製造法。

【請求項4】 交流を通电した水に、キトサン粉末および有機酸水溶液を加えて混合し、膨潤化することを特徴とする低粘化キトサングルの製造法。

【請求項5】 交流を通电した水に、キトサン粉末、有機酸水溶液およびカルシウム塩を加えて混合し、膨潤化することを特徴とする請求項4に記載の低粘化キトサングルの製造法。

【請求項6】 キトサン粉末が非平衡低温プラズマに接触させたキトサン粉末であることを特徴とする請求項4または請求項5に記載の低粘化キトサングルの製造法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は低粘化キトサングルの製造法に関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】 キトサンはセルロースと類似の分子構造を持つ、平均分子量が約20万以上の天然高分子で、結晶構造を持ち、強固な水素結合に由来する剛直性を示す。キトサンは酸性の水には溶解するが、有機溶媒、中性およびアルカリ性の水には不溶である。0.5% (w/w) 以下の濃度のキトサン酸性水溶液は流動性に富んでいるが、2% (w/w) 以上の濃度では粘度が約5000~20000 cPと高く、ゲル状を呈する。キトサングルをフィルム化したもの、あるいはキトサングルを塗布または含浸した紙や布等は、食品等の包装材として使用される。これらの包装材は食品からの水蒸気、炭酸ガス、エチレンガスなどを選択的に透過し、エタノールや芳香成分などは透過しないので食品の品質の劣化を防止することができる。そこでこの包装材は野菜、果物、魚などの生鮮食品の包装やハム、ソーセージなどの食肉加工食品の充填用ケーシングに利用されている。さらにキトサンは包帯、絆創膏、紙おむつのような医療・衛生材料等の各種の分野で利用されている。

##### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 キトサングルは上述したように粘度が高いため、フィルムに成型したり、紙や布に塗布あるいは含浸する際の作業性に問題がある。そこでキトサングルを塩素ガスや亜硝酸塩などで処理してその分子量を小さくして粘度を下げる事が行われるが、キトサンの分子量を小さくすると、経時的に褐色化

し、さらに上述した包装材の選択的透過性が損なわれる。即ち、低分子量のキトサンで処理した包装材は水蒸気や炭酸ガスを透過するのみならず、エタノールや食品の芳香成分も透過してしまう。キトサングルを6ヶ月以上放置すると分子量が減少することなく粘度が低下することが知られているが、この方法は長時間を要するので実用的な方法とはいえない。

【0004】 本発明は分子量は維持しつつ、粘度のみが低下したキトサングルを短時間で製造する方法を提供せんとするものである。

##### 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、低粘化キトサングルは、キトサングルに交流を通电することにより製造される。

【0006】 さらに本発明によれば、低粘化キトサングルは交流を通电した水に、キトサン粉末および有機酸水溶液を加えて混合し、膨潤化することにより製造される。

【0007】 本発明の方法において、キトサングルにカルシウムイオンを存在させるか、あるいはキトサン粉末として非平衡低温プラズマに接触させたキトサン粉末を用いるとキトサングルへの交流の通電量を少なくすることができる。

【0008】 本発明におけるキトサングルは常法によって調製される。即ち、水にキトサン粉末、有機酸水溶液および所望によりカルシウム塩を加えて混合した後キトサンを膨潤させることによりキトサングルが得られる。膨潤化はキトサン溶液を室温~70℃で1~30時間静置することにより実施される。

【0009】 本発明において用いられるキトサン粉末としては、通常市販されているものを特に限定なく使用することができる。有機酸水溶液としては、キトサン粉末を溶解するの通常使用される有機酸、例えば乳酸、酢酸、ギ酸、クエン酸、アジピン酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸などの水溶液が使用される。食品の包装材としての用途の場合には、残留酸成分を考慮して、刺激性の少ない乳酸が好ましい。有機酸の濃度は約1~10% (w/v) である。この程度の有機酸の濃度ではキトサンは分解されず、その分子量も減少しないことが知られている。キトサンの濃度は2~8% (w/w) 程度が望ましい。2%より低い濃度では粘度は低く、ゲル状を呈せず、また8%以上の濃度では生ゴム状の弾性体となり、やはりゲル状を呈しない。キトサングル中にカルシウムイオンを存在させる場合はカルシウム塩をキトサン溶液に添加する。カルシウム塩の例としては、カルシウムの有機酸塩が挙げられる。有機酸としては乳酸、酢酸、ギ酸、クエン酸、グルコン酸、グリセリン酸などの分子量が大きい酸が望ましい。カルシウム乳酸塩が最も好ましい。カルシウム塩は、キトサン濃度に応じて乳酸カルシウムとして0.5~2.0% (w/v) の濃度

で使用される。

【0010】キトサンゲルに通電する場合の交流電流の量は、〔電極間に流れる電流（アンペア、A）〕×〔通電時間（時間、H）〕÷〔キトサンの量（リットル、L）〕で表した場合、55～86（A×H/L）が適当である。キトサンの量により適宜増減されるが、通常5～20アンペアで50～300時間通電する。さらに本発明の製造法は、有機酸水溶液に交流電流を通じ、この水溶液にキトサン粉末および所望によりカルシウム塩を加えて混合することによっても実施される。この場合に使用される有機酸の種類は前述したものと同じであり、有機酸、キトサンゲル、カルシウム塩、通電の量も前述したものと同じである。

【0011】キトサン粉末への非平衡低温プラズマの接触は、キトサン粉末に適量の水を噴霧し、これを低温プラズマ発生容器内に収容した後、容器内の搅拌装置を回転させながら容器内の上方に設けた放電電極によりグロー放電を行い、容器内に発生する非平衡低温プラズマをキトサン粉末に120～600分間照射することにより実施される。非平衡低温プラズマを発生させるためのガスとしては、空気、酸素、窒素等のガスが使用されるが、これらのガスを前記容器内にフローする代わりに、該容器を5～20 Torr以下に減圧し、キトサン粉末に予め含浸させた水から蒸発する水蒸気を利用することもできる。この処理により、プラズマ雰囲気の中で生成する原子状水素およびラジカル中間体が反応し、キトサン分子のもつ水素結合が弛緩してその剛直性が緩和され、あるいは、OHの付与が行われて親水性が付与されるものと思われる。

【0012】

【実施例】次に実施例を示して本発明をさらに具体的に説明する。

【実施例1】

キトサンゲルの調製

水温約10℃の水道水36L（リットル）に乳酸カルシウム（ムサシノ化学社製）180gを投入し、攪拌して0.5%（W/V）濃度の乳酸カルシウム水溶液を得た。この溶液にキトサン（フロナックルN、株式会社共和テクノス製、3～5mmフレーク状）720gを投

入し、攪拌し、2.0%（W/W）濃度のキトサン溶液を得た。この溶液に4.5%（W/V）乳酸水溶液（ムサシノ化学社製）720mlを加えて攪拌した（乳酸濃度2.0%W/V）。この溶液を16～18℃で約25時間静置して粘度約5000～7000cPのキトサンゲルを得た。

【0013】通電装置

電源：交流の電気溶接機4.8KW（8.0kVA）1φ～220V（曾根工具製作所社製）を電源として利用し、2次側の出力を55V～30Vに調整できるように、1次側を220Vと110Vに切り換え、結線できるようにした。

電極：電極としてSUS板厚1.0mm、幅180mm、全長500mm（実長450mm）の併行平板型電極を電極間隔250mmとなるように絶縁棒で固定したものをを用いた。

容器：塩化ビニル製リベール台、直径340mm、深さ500mm（40L）

導線、電流計、電圧計および液温測定のための温度計を上記装置に取り付け、さらに感電などの事故防止のため漏電遮断ブレーカを接続した。

【0014】通電の条件

上で得られたキトサンゲルを上記容器に入れ、交流を通電した。初期の数時間は55Vで電極電流は9A前後から漸次増加し、20A前後まで通電した。液温が上昇し98℃の沸騰状態になったので、以後30Vとし、10A前後で液温30～40℃で約200時間通電を続けた。得られたキトサンゲルには、変色、白濁等の変化はなく、透明であり、粘度は約200cP、pHは4.5であった。このゲルは室温で約1ヵ月放置したが変色、白濁、展り高粘化などの変化は認められなかった。このことから、上記処理によってキトサンの分子量は減少しなかったことが明らかである。

【0015】キトサン濃度あるいは通電時間等の条件を変えて、上記の操作を同様に行って、得られたキトサンゲルの粘度を測定した。結果を表1に示す。

【0016】

【表1】

試 験 番 号	処 理 前 の キ ト サ ン ゲ ル				通 電 処 理					処 理 後 の キ ト サ ン ゲ ル			
	キトサン 濃度 %	乳酸 濃度 %	乳酸 加量 濃度 %	膨潤化 温度 (℃)	膨潤化 時間 (H)	粘 度 (cP)	通電量 (A.M/L)	通電時間 (H)	平均電流 (A/L)	平均温度 (℃)	粘 度 (cP)	P H	着 色 濁 り
1	2.0	2.0	0.5	16~18	5	50,000 ~ 60,000	5.5	2.00	0.27	30~40	200	4.5	ナシ
2	"	"	—	"	"	"	6.6	2.40	"	"	"	"	"
3	3.0	3.0	0.7	50	10	"	6.5	1.50	0.43	80	"	"	"
4	4.0	4.0	1.0	"	14	"	8.8	2.10	0.42	"	600	"	"
5	"	"	—	65	400	6000 ~ 8000	通 電 せ ず				8000	"	確 認 不 能
6	8.0	8.0	2.0	50	24	50,000 ~ 60,000	13.7	3.30	0.42	80	1000	"	"
7	"	"	—	65	400	12000	通 電 せ ず				12000	"	"

【0017】表1に示すように、通電したキトサングルの粘度は約200~1000cPに減少しているのに対して通電しないものの粘度は減少せず、8000~12000cPであった。

【0018】〔実施例2〕実施例1の通電装置を用いて

水道水に通電し、この水に実施例1と同様にしてキトサン、乳酸水溶液および乳酸カルシウムを加え、キトサングルを調製し、その粘度を測定した。その結果を表2に示す。

【0019】

【表2】

試験番号	用水への 通電量 (A・H/L)	キトサン 濃度 (%)	乳酸濃度 (%)	乳酸カルシウム 濃度 (%)	膨 潤 化			キ ト サ ン ゲ ル		
					温 度 (℃)	時 間 (H)	結 果	粘 度 (cP)	P H	着 色 濁 り
8	4.6	4.0	2.0	—	50	8	膨潤化	1000	6.0	白色 透明
9	"	"	"	1.0	"	"	"	800	6.5	"
10	ナシ	"	"	—	65	24	膨潤化 せず	12000	6.0	確認 不能

【0020】表2に示すように、通電した水を用いて調製したキトサンゲルの粘度は約800～1000cPに減少しているのに対して通電しない水を用いて調製したキトサンゲルの粘度は減少せず、12000cPであった。水は導電率が低いため、十分な通電量が得られず、キトサンゲルの粘度低下度は実施例1に劣ったが、通電しない水を用いた場合に比較するとその効果は明瞭である。

【0021】〔実施例3〕下記のごとくしてキトサン粉末に非平衡低温プラズマを接触させて得られたプラズマ処理キトサン粉末を用いる以外は実施例1と同様にしてキトサンゲルを調製し、通電し、その粘度を測定した。

その結果を表3に示す。

【0022】プラズマ処理キトサン粉末の調製  
フレーク状のキトサン（フローナックN、株式会社共和テクノス製）を10メッシュのシフターをパスする程度に粉砕し、得られた粉末200gに水を噴霧して約10%程度加湿し、これを4Lのガラス製蒸留ビンに備えた商用交流で動作する放電容器内に収納し、該容器内の減圧度を5torrに保持してキトサン粉末を攪拌しつつ9mAアンペアの電流によりグロー放電を600分間照射した。プラズマ発生用のガスとして酸素を1.5L/分供給した。

【0023】

【表3】

試 験 番 号	処 理 前 の キ ト サ ン ゲ ル					通 電 処 理					処 理 後 の キ ト サ ン ゲ ル		
	キトサン 濃度 %	乳酸 濃度 %	乳酸 カルシウム 濃度 %	膨潤化 温度 (℃)	膨潤化 時間 (H)	粘 度 (cP)	通電量 (A.H/L)	通電時間 (H)	平均電流 (A/L)	平均温度 (℃)	粘 度 (cP)	P H	着 色 濁 り
11	4.0	2.0	—	50	4	5,000 ～ 7,000	17	26	0.65	68	約 200	6.0	白色透明
12	"	"	1.0	"	"	"	14.5	22	0.66	62	"	6.5	"

【0024】表3に示すように、プラズマ処理したキトサン粉末を用いた場合は、プラズマ処理しないキトサン粉末を用いた場合に比べて同じ粘度（200 cP）のキトサンゲルを得るのに、通電量が88 A・H/Lから17 A・H/Lへと1/5以下に減少した。

【0025】

【発明の効果】本発明によれば、キトサンゲルに交流を通电するか、あるいは交流を通电した水を用いてキトサンゲルを調製することにより、キトサンの分子量を減少させることなく、粘度のみが低化したキトサンゲルを短時間で製造することができる。本発明により製造された低粘度のキトサンゲルを使用すると、フィルムに成型したり、紙や布に塗布または含浸させて包装材等を製造する際の作業が容易である。

【0026】本発明において、キトサンゲルに交流を通电する際に、カルシウムイオンを存在させるか、プラズマ処理したキトサン粉末を用いて調製したキトサンゲルを使用することにより通電量を少なくすることができる。

【0027】本発明の方法により得られるキトサンゲルは、前記の表1～3に示されているように、経時的に褐色化しないことからその分子量が減少しないことが明らかである。